

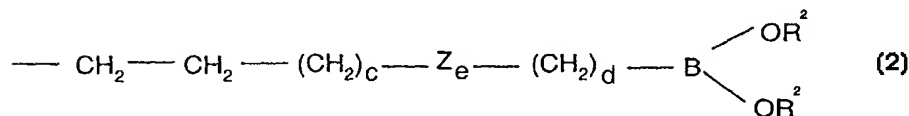
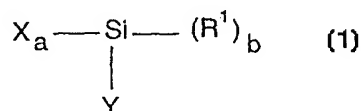


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C07F 7/18, 7/08, 7/21, C08G 77/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/20425</p> <p>(43) Date de publication internationale: 13 avril 2000 (13.04.00)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02362</p> <p>(22) Date de dépôt international: 4 octobre 1999 (04.10.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/12636 6 octobre 1998 (06.10.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BRANLARD, Paul [FR/FR]; 27, rue Soeur Bouvier, F-69005 Lyon (FR). PRIOU, Christian [FR/FR]; 18, rue Faillebin, F-69100 Villeurbanne (FR). VAULTIER, Michel [FR/FR]; 15, rue des Carrières, F-35410 Châteaugiron (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MONCHENY, Michel; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>

(54) Title: SILANES AND POLYORGANOSILOXANES WITH BORONATE FUNCTION(S)

(54) Titre: SILANES ET POLYORGANOSILOXANES A FONCTION(S) BORONATE



(57) Abstract

The invention concerns silanes of formula (1) wherein Y is a boronate group of formula (2), wherein: c and d are integers ranging from 0 to 18; c + d = 0 to 18; e is selected between 0 and 1; Z is a divalent heterocarbon group comprising one or several heteroatoms such as O, S, and/or N. The invention also concerns the corresponding polyorganosiloxanes, the methods for preparing them and compositions containing them.

(57) Abrégé

L'invention concerne des silanes de formule (1) dans laquelle Y est un groupe boronate de formule (2) dans laquelle: c et d sont des entiers allant de 0 à 18; c+d=0 à 18; e est choisi parmi 0 et 1; Z est un groupe divalent hétérocarboné comprenant un ou plusieurs hétéroatomes comme O, S et/ou N. Polyorganosiloxanes correspondants. Leurs procédés de préparation et compositions les contenant.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Silanes et polyorganosiloxanes à fonction(s) boronate

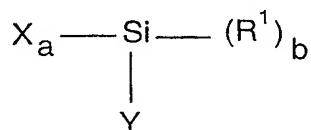
La présente invention concerne de nouveaux silanes et polyorganosiloxanes fonctionnalisés, ainsi que les compositions comportant comme polymère de base un polyorganosiloxane de ce type, capable de réticuler en un élastomère en présence de l'humidité de l'air sans le concours d'un catalyseur de réticulation.

5 Elle a aussi pour objet les procédés de préparation de ces silanes et polyorganosiloxanes.

Des compositions silicones monocomposantes (c'est-à-dire se présentant sous la forme d'un seul emballage) capables de durcir ou réticuler par réaction de polycondensation par exposition à température ambiante à l'humidité de l'air sont bien
10 connues de l'homme du métier et sont décrites dans de nombreux documents brevets. On utilise généralement dans ce cadre un catalyseur à base d'étain qui peut générer des réactions de dégradation de l'élastomère formé au cours du vieillissement de ce dernier.

L'objectif principal de l'invention est de proposer une composition silicone à base de polyorganosiloxanes qui soit stable au stockage en l'absence d'humidité et qui soit
15 durcissable par l'action de l'humidité atmosphérique sans le concours d'un catalyseur de réticulation, pour la réalisation de couches minces et de couches épaisses.

Dans un premier objet, la présente invention vise les silanes qui servent à faire les polyorganosiloxanes selon l'invention et qui répondent à la formule (1) :



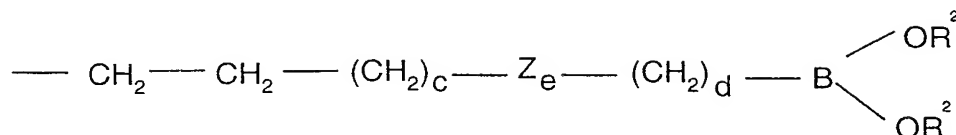
20

dans laquelle :

- R^1 est choisi parmi un groupe hydrocarboné monovalent, éventuellement substitué par des atomes d'halogènes,
- 25 - X est un groupe hydrolysable,
- a est choisi parmi 1, 2 et 3,
- b est choisi parmi 0, 1 et 2,
- $a + b = 3$

30

- Y est un groupe boronate de formule (2)



5 dans laquelle :

. c et d sont des entiers allant de 0 à 18

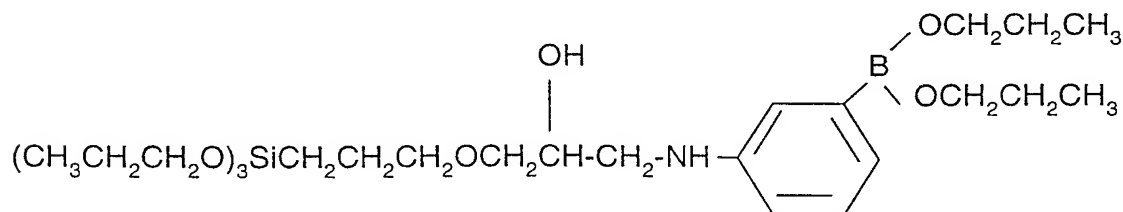
. c + d = 0 à 18

. e est choisi parmi 0 et 1.

10 . Z est un groupe divalent hétérocarboné comportant un ou plusieurs hétéroatomes comme O, S et/ou N ; conviennent bien : -O-, -CO-, -COO-, phénylène, -NR'- avec R' = H ou alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4, -S-

15 . les groupements R², qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi atome d'hydrogène, radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C20, de préférence C1-C6, cycloalkyle en C5-C8, aryle en C6-C12, ou peuvent former avec les atomes de bore et d'oxygène un hétérocycle comportant de 5 à 8 éléments (atomes dans l'hétérocycle), de préférence de 5 à 6, les carbones pouvant être éventuellement substitués,

étant exclu le silane de formule



20

25 Ce silane particulier, exclu par disclaimer, a été divulgué par M. Glad et al., J. Chromato., 1985, 347 : 11-23. Il sert à produire un revêtement polysiloxane sur de la silice poreuse pour permettre la prise d'empreintes moléculaires ou pour la fixation d'enzymes, dans le domaine de la chromatographie.

De préférence, dans la formule (2), on choisira :

soit : . c + d = 0 ou 1

. e = 0

. R^2 = groupements alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C4 et/ou H,
soit : . $c = 0$ ou 1

. $d = 0$

. $e = 1$

5 . Z est un groupe phénylène

. R^2 = groupements alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C4 et/ou H.

De préférence, dans la formule (1), les radicaux R^1 , identiques ou différents, sont des radicaux hydrocarbonés en C1 à C10, substitués ou non par des atomes d'halogènes. Ces radicaux englobent notamment :

- 10 - les radicaux alkyles et halogénoalkyles en C1-C10, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4, 3,3 butyle,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles en C3-C10, de préférence C5-C8, tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle,
- 15 difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,
- les radicaux alcényles en C2-C4, tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2 yle,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires en C6-C10, tels que les radicaux phényle, tolyle, xylyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle.

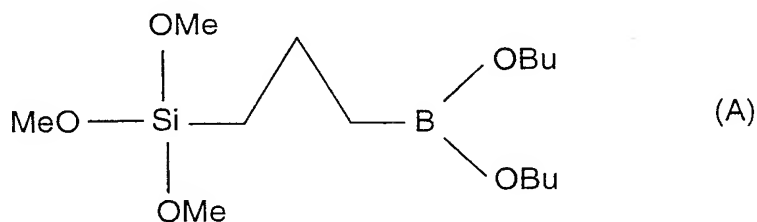
20 Les radicaux méthyle, phényle, vinyle et trifluoro-3,3,3 propyle sont les radicaux préférés.

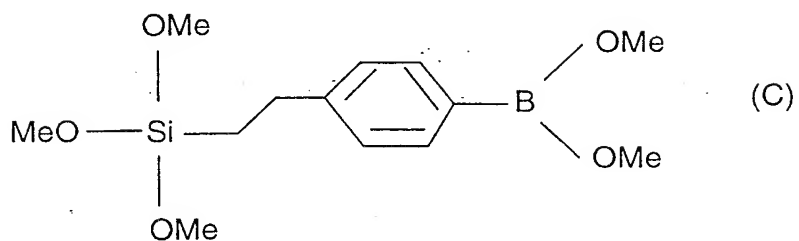
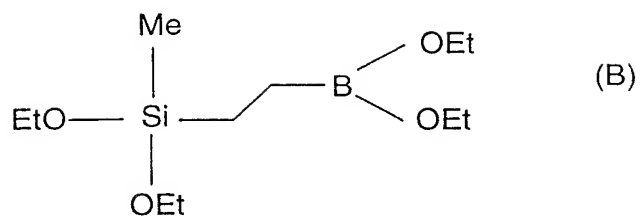
Les radicaux hydrolysables X, identiques ou différents, sont plus spécifiquement choisis parmi un atome d'halogène (de préférence le chlore) et parmi les radicaux amino-N substitués, amido-N substitué, aminoxy-N,N disubstitué, cétiminoxy, aldiminoxy, alcoxy, alcoxyalkylène-oxy, enoxy, acyloxy. Pour plus de détails concernant les radicaux X

25 utilisables, l'homme du métier pourra se reporter à EP-B1-430 826.

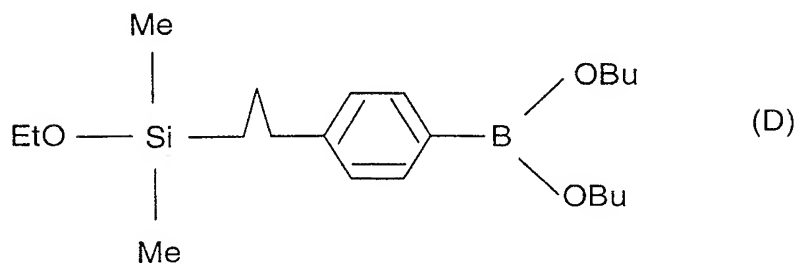
Convienent particulièrement les méthoxy, éthoxy et acétoxy.

A titre de silanes préférés, on peut citer ceux qui suivent :



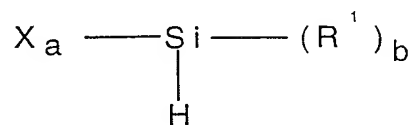


5



Les silanes peuvent être préparés par une réaction d'hydrosilylation entre :

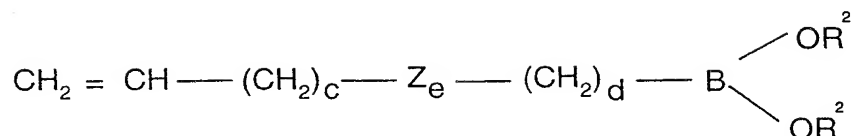
- un silane de formule (3)



10

dans laquelle X, a, R¹ et b ont les mêmes significations que ci-dessus, et

- un alkylldialcoxyborane insaturé de formule (4)



dans laquelle :

. c et d sont des entiers allant de 0 à 18

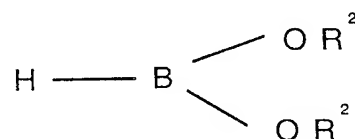
5 . c + d est au plus égal à 18

. R², Z et e ont les mêmes significations que ci-dessus.

Cette réaction est menée en présence d'un catalyseur classique d'hydrosilylation tel que le rhodium, le platine, en présence éventuellement d'un solvant inerte tel que toluène ou cyclohexane, à température comprise entre la température ambiante et 120°C.

10 De préférence, l'alkyldialcoxyborane insaturé est tel que c = 0 ou 1, e = d = 0.

Certains silanes peuvent aussi être préparés par une réaction d'hydroboration en faisant réagir ensemble :

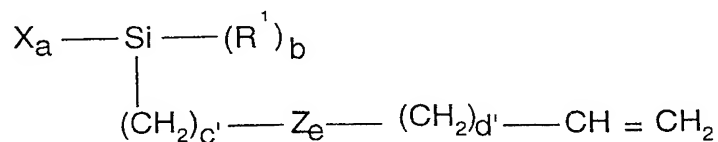


(5),

15

dans laquelle R₂ est comme ci-dessus, et :

(6)



20 dans laquelle :

. c' = 2 à 18

. d' = 0 à 16

. c' + d' = 2 à 18

. R¹, b, X, a, Z, e ont les mêmes significations que ci-dessus,

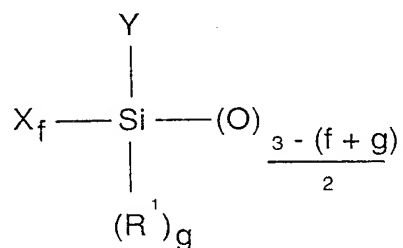
. avec la possibilité, lorsque $e = 0$, que $c' = 0$ et $d' = 0$ ou 1 ($c' + d' = 0$ ou 1).

Cette réaction est menée avec ou sans catalyseur, éventuellement en présence d'un solvant comme le cyclohexane, à une température allant de -50°C à $+100^{\circ}\text{C}$.

A titre d'exemples préférés, des silanes fonctionnalisés selon l'invention peuvent être préparés par hydrosilylation d'un vinyl dialcoxyborane ($c = 0$, formule (4)) ou d'un allyle dialcoxyborane ($c = 1$, formule (4)), ou par hydroboration d'un vinylsilane ($c' = d' = e = 0$, formule (6)) ou d'un allylsilane ($c' = 1$, $e = d' = 0$, formule (6)). On peut encore préciser que ces groupements alcoxy sont de préférence des groupements méthoxy, éthoxy, propyloxy, butyloxy, pentyloxy ou hexyloxy. On citera à titre d'exemple approprié, l'allyle dibutoxy borane, encore appelé allyle boronate de butyle, avec dans la formule (4) $c = 1$, $d = e = 0$, $R^2 = \text{butyle}$.

Les silanes fonctionnalisés de formule (1) peuvent être utilisés en tant que tels, notamment comme promoteurs d'adhérence dans des compositions élastomériques ou comme agent de réticulation dans des compositions silicones réticulant par des réactions de polycondensation (de préférence alors silanes (1) avec $a = 2$ ou 3).

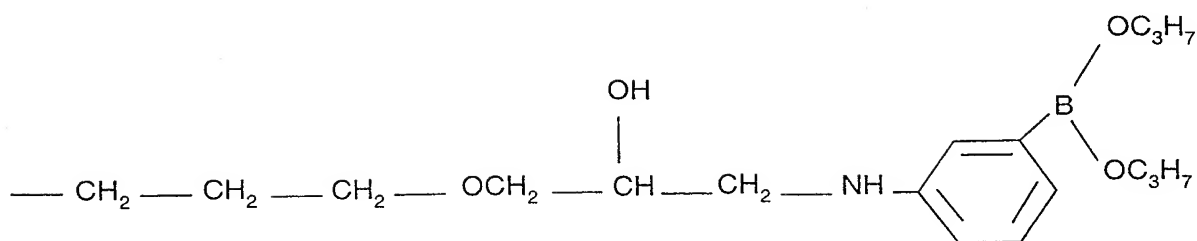
Dans son deuxième objet, la présente invention vise aussi les polyorganosiloxanes polyfonctionnels présentant par molécule au moins un motif répondant à la formule générale (7) :



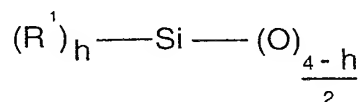
dans laquelle :

- R^1 , X et Y ont la même signification qu'à la formule (1) ,
- f est choisi parmi 0, 1 ou 2 ,
- g est choisi parmi 0, 1 ou 2,
- $f + g$ est au plus égal à 2,

étant exclu le polyorganosiloxane dans lequel $f + g = 0$ et Y est tel que :



Le polyorganosiloxane polyfonctionnel peut présenter d'une part au moins un motif (7)
pris sans son disclaimer et d'autre part d'autres motifs siloxyles répondant à la formule
(8) :



dans laquelle :

- R^1 a la même signification qu'à la formule (1)
- h est choisi parmi 0, 1, 2 et 3.

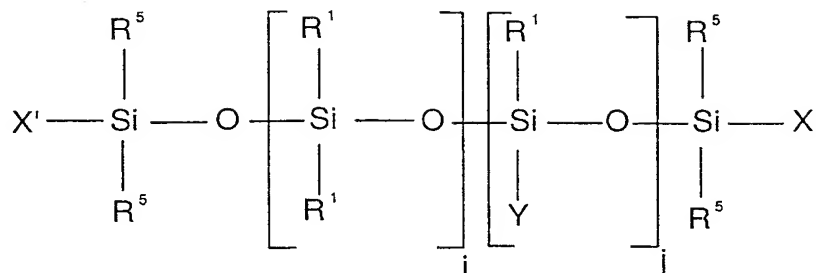
De préférence, R^1 est choisi parmi les radicaux méthyle, phényle et vinyle, 80 % en nombre des radicaux R^1 étant méthyle.

Les polyorganosiloxanes selon l'invention peuvent donc présenter une structure linéaire, cyclique ou ramifiée.

On préfère des polyorganosiloxanes linéaires ou cycliques présentant par molécule au moins un motif de formule (7) où $f + g$ est différent de zéro, et éventuellement au moins un motif de formule (8) où h est égal à 2 ou 3.

De tels polymères linéaires ou cycliques peuvent éventuellement comprendre des motifs T de formule (7) où $f + g = 0$ et/ou des motifs T de formule (8) où $h = 1$ et/ou éventuellement des motifs Q de formule (8) où $h = 0$ dans la proportion d'au plus 2 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

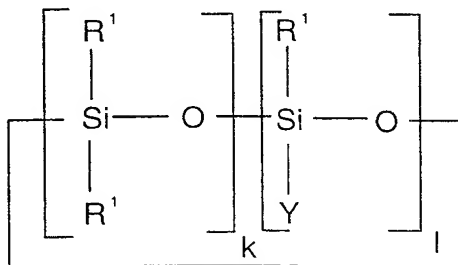
La présente invention vise notamment les polyorganosiloxanes polyfonctionnels de formule (9) :



dans laquelle :

- R^1 , X et Y ont la même signification que dans la formule (1),
- X' est choisi parmi les radicaux Y, R^1 , hydroxyle et atome d'hydrogène,
- les radicaux R^5 , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R^1 et X
- i est un nombre entier compris entre 0 et 1000,
- j est un nombre entier compris entre 0 et 50,
- si $j = 0$, au moins 1 des radicaux X' est Y.

L'invention vise aussi ceux de formule (10) :



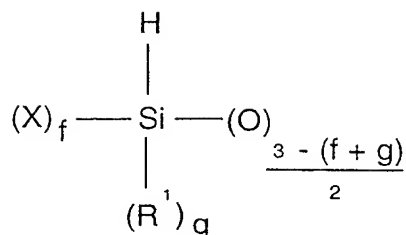
dans laquelle :

- R^1 et Y ont la signification donnée à la formule (1),
- k est un nombre entier compris entre 0 et 9 inclus,
- l est un nombre entier compris entre 1 et 9 inclus,
- $k + l$ est compris entre 3 et 10 inclus.

Ces polyorganosiloxanes polyfonctionnels peuvent être préparés suivant différents procédés.

Un premier procédé consiste à effectuer une réaction d'hydrosilylation entre :

- un polyorganosiloxane présentant par molécule au moins un motif de formule (11) :

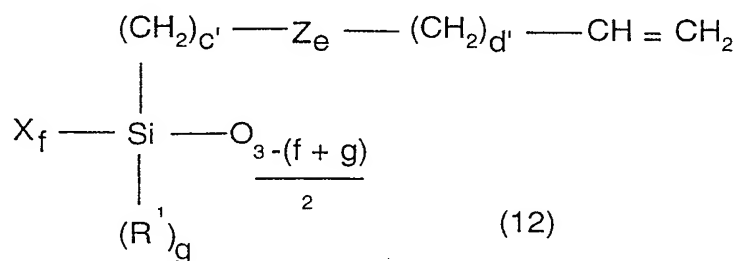


dans laquelle X, f, R¹, g ont les mêmes significations qu'à la formule (7) prise sans son disclaimer, et

- un alkyldialcoxy borane insaturé de formule (4) ci-dessus.

5 De préférence, le composé de formule (4) est tel que c = 0 ou 1 et e = d = 0.

Certains polyorganosiloxanes peuvent être préparés par une réaction d'hydroboration entre le composé de formule (5), et :



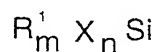
10 dans laquelle c' = 2 à 18

d' = 0 à 16

c' + d' = 2 à 18

formules (12) et (12') dans lesquelles X, f, R¹, g, et Z, ont les mêmes significations que ci-dessus, avec la possibilité, lorsque e = 0, que c' = 0 et d' = 0 ou 1 (c' + d' = 0 ou 1).

15 Un autre procédé encore consiste à produire le polyorganosiloxane par des réactions d'hydrolyse et/ou de redistribution à partir d'un silane fonctionnalisé de formule (1) conforme à l'invention avec un polysiloxane cyclique ou linéaire comprenant des motifs de formule (8) dans laquelle h = 2 ou 3, ou avec un silane hydrolysable répondant à la formule (13) :



20

dans laquelle :

- R¹ a la même signification qu'à la formule 1,

- $m = 2$ ou 3
- $m + n = 4$
- X tel que décrit à la formule (1).

5 Dans le cas où l'on arrête la polycondensation par simple neutralisation on obtient un mélange réactionnel comportant des polymères cycliques de formule (10) et/ou linéaires de formule (9) bloquée à chacune de leurs extrémités par un groupe hydroxyle ou par le motif :

$R^1_2YSiO_{0,5}$ si l'on utilise au départ en outre le silane R^1_2YSiCl ou le disiloxane correspondant.

10 On peut également arrêter la polycondensation en ajoutant, en fin de réaction, un composé organosilicié susceptible de réagir avec les hydroxyles terminaux du polymère de formule (9) formé, ce composé organosilicié pouvant répondre aux formules :



15 La durée de l'hydrolyse peut être comprise entre quelques secondes et plusieurs heures.

Après hydrolyse, la phase aqueuse est séparée de la phase siloxane par tout moyen physique approprié, généralement par décantation et/ou extraction par un solvant organique comme l'éther isopropylique ou le toluène.

20 En présence d'humidité, les polyorganosiloxanes polyfonctionnels de l'invention réticulent pour former des boroxines très stables aux UV et à la température. Ils peuvent aussi être mis en solution dans de l'eau sous forme d'acide boronique stable, réticulable en boroxine par élimination de l'eau.

Ces polydiorganosiloxanes peuvent être utilisés purs pour former par exemple des revêtements après réticulation, en l'absence de catalyseur, en présence d'humidité ou par élimination d'eau selon le cas.

25 Ils sont plus particulièrement utilisables comme polymères diorganopolysiloxanes de base, au sein d'une composition silicone réticulable en un élastomère, en l'absence de catalyseur, par exposition à l'humidité atmosphérique ou par élimination d'eau, selon le cas.

30 Ces compositions silicones peuvent être conditionnées en un seul emballage et sont stables au stockage.

Dans un troisième objet, la présente invention concerne donc une composition organopolysiloxane, stable au stockage en l'absence d'humidité et pouvant réticuler par exposition à l'humidité en l'absence de catalyseur de réticulation, comprenant :

35

(A) – 100 parties en poids d'au moins un polymère de formule (7) prise sans son disclaimer, avec éventuellement des motifs (8), ou de formule (9) ou (10), conforme à l'invention

(B) – de 0 à 250 parties en poids d'une charge minérale.

5 Elle concerne aussi une composition organopolysiloxane aqueuse, stable au stockage et pouvant réticuler par élimination d'eau, en l'absence de catalyseur de réticulation, comprenant :

(A) – 100 parties en poids d'au moins un polymère, un polymère de formule (7) prise sans son disclaimer, avec éventuellement des motifs (8), ou de formule (9) ou (10),
10 conforme à l'invention

- (B) - de 0 à 250 parties en poids d'une charge minérale,
- (C) - de 0,5 à 50, de préférence de 3 à 20 parties en poids d'eau
- (D) - éventuellement un tensioactif non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

15 Les charges minérales (B) sont utilisées à raison de 0 à 250 parties, de préférence 20 à 200 parties, pour 100 parties de polymère (A).

Ces charges peuvent se présenter sous la forme de produits très finement divisés dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 micromètre. Parmi ces charges figurent les silices de combustion et les silices de précipitation ; leur surface spécifique BET est généralement supérieure à 40 m²/g.

20 Ces charges peuvent également se présenter sous la forme de produits plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 micromètre. Comme exemples de telles charges, on peut citer le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutil, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes
25 d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le métaborate de baryum, les microbilles de verre ; leur surface spécifique est généralement inférieure à 30 m²/g.

Ces charges (B) peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des
30 diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclopolsiloxanes (brevets français FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505 ; brevet anglais GB-A-1 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques.

35 Les charges (B) peuvent être constituées d'un mélange de plusieurs types de charges de granulométrie différente.

Les agents tensio-actifs (D) éventuellement mis en œuvre peuvent être non-ioniques de HLB supérieur à 10, de préférence de l'ordre de 10 à 20, anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères de HLB supérieur à 10.

Les agents tensio-actifs non-ioniques peuvent être choisis parmi les acides gras alcoxylés, les alkyphénols polyalcoxylés, les alcools gras polyalcoxylés, les amides gras polyalcoxylés ou polyglycérolés, les alcools et les alphadiols polyglycérolés, les polymères blocs oxyde d'éthylène-oxyde de propylène, ainsi que les alkylglucosides, les alkylpolyglucosides, les sucroéthers, les sucroesters, les sucroglycérides, les esters de sorbitan, et les composés éthoxylés de ces dérivés de sucres, présentant un HLB d'au moins 10.

Les agents tensio-actifs anioniques peuvent être choisis parmi les alkylbenzène sulfonates, les alkysulfates, les alkyléthersulfates, les alkylaryléthersulfates, les dialkylsulfosuccinates, les alkylphosphates, les étherphosphates, de métaux alcalins présentant un HLB d'au moins 10.

Parmi les agents tensio-actifs cationiques on peut citer les amines grasses aliphatiques ou aromatiques, les amides gras aliphatiques, les dérivés d'ammonium quaternaire, présentant un HLB d'au moins 10.

Parmi les agents tensio-actifs zwitterioniques ou amphotères, on peut citer les bétaïnes et leurs dérivés, les sultaïnes et leurs dérivés, les lécithines, les dérivés d'imidazolines, les glycinates et leurs dérivés, les aminopropionates, les oxydes d'amines grasses présentant un HLB d'au moins 10.

Les polyorganosiloxanes à fonctions boronates selon l'invention peuvent être utilisés à l'état pur ou sous forme de compositions du type de celles précitées, par exemple dans le domaine du conditionnement de matières textiles et dans le domaine du revêtement de métaux, de pierres naturelles ou d'articles de construction divers à base de ciment, pour leur conférer des propriétés de surface anti-adhérentes et/ou hydrophobantes.

L'invention a donc également pour objet cette utilisation ainsi que la méthode de traitement de ces différentes matières ou substrats, dans laquelle on enduit ces substrats avec les polyorganosiloxanes ou les compositions selon l'invention, de façon à conférer à ces substrats, après réticulation, les propriétés adhérentes et/ou hydrophobantes.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail à l'aide de modes de réalisation pris à titre d'exemples non limitatifs.

Les silanes et vinylsilanes sont des produits industriels et commerciaux. Les méthodes de préparation des hydrures de bore sont connues. On peut citer Jeffers P.M.

et al., Inorg. Chem., 1981, 20 : 1698 pour la préparation de HB(OMe)_2 . La synthèse d'allyle dibutoxy borane est décrite ci-après.

EXEMPLES

Exemple 1 : synthèse d'allyle dibutoxy borane :

Dans un tricol d'1 litre équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule isobare de 100 ml, d'une valve à N_2 (le tout séché à la flamme sous N_2), on introduit le Mg 0,5 mole, puis l'éthérate de BF_3 fraîchement distillé et 350 ml d'éther anhydre distillé sur Na.

Sous forte agitation à température ambiante, on additionne goutte à goutte une solution de 28,62 g de chlorure d'allyle dans 50 ml d'éther anhydre. La réaction est amorcée par introduction directe de 4 cm^3 (sur les 28,60 g) de chlorure d'allyle dans le réacteur.

Il y a rapidement un reflux d'éther, qui une fois redevenu à un niveau raisonnable est entretenu par addition de solution de chlorure d'allyle, sous vive agitation.

Après 1 h 30 d'addition, on laisse 2 h à température ambiante sous vive agitation.

Après décantation, le surnageant est transféré sous N_2 dans un ballon de 1 h dégazé et sec.

On ajoute 3 x 200 ml d'éther anhydre sur le précipité sous agitation pour en extraire le maximum de produit. Les surnageants rassemblés, l'éther est distillé à pression atmosphérique. Après transfert sous N_2 du produit restant dans un ballon de 100 ml, le triallylborane est distillé à 60 °C pendant 20 min.

Rendement : 67 %.

Dans un ballon de 100 ml bicol, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant + valve, le tout séché à la flamme sous Argon, on introduit 9 g de triallylborane fraîchement distillé.

On ajoute goutte à goutte un excès de 1-butanol fraîchement distillé sous N_2 . La réaction est exothermique. On assure éventuellement un refroidissement par bain d'eau à 30-35° C.

On laisse une nuit à température ambiante. On distille ensuite l'excès de 1-butanol sous vide de 40 mm Hg (5320 Pa), puis le produit attendu sous 0,2 à 0,4 mm Hg (26,6 à 53,2 Pa) à 58-62° C ; 12,2 g d'un liquide incolore sont obtenus. Il reste un léger culot. Le culot et le liquide sont rassemblés et redistillés sur une colonne Vigreux de 13 cm de

hauteur. Le produit attendu (allyle dibutoxy borane) est récupéré à 50° C - 52° C sous 0,1 mm Hg (13,3 Pa).

Remarque : il est possible de ne pas purifier l'intermédiaire triallyle borane et d'effectuer directement l'ajout de butanol.

5

Exemple 2 : hydrosilylation d'une huile Si-H par l'allyle dibutoxy borane obtenu à l'exemple 1 :

Réactifs :

- 10 - 7,18 g d'huile polyhydrogénosiloxanique (MD₉D'₄M [où M = (CH₃)₃SiO_{1/2}, D = (CH₃)₂SiO_{2/2} et D' = H(CH₃)SiO_{2/2}] ayant 384 millimoles de motifs SiH pour 100 g d'huile et de viscosité 12 mPa.s à 25° C (viscosimètre Brookfield)
- 6,55 g d'allyle dibutoxy borane (0,033 mmole)
- 15 - 10 ppm de catalyseur au platine de type Karstedt : solution dans le divinyltetraméthylidisiloxane d'un complexe de platine à environ 11 % en poids de platine zéro ligandé par du divinyltétraméthylidisiloxane : les quantités de ce catalyseur sont exprimées en ppm de Pt métal apporté par la solution dans le mélange réactionnel.

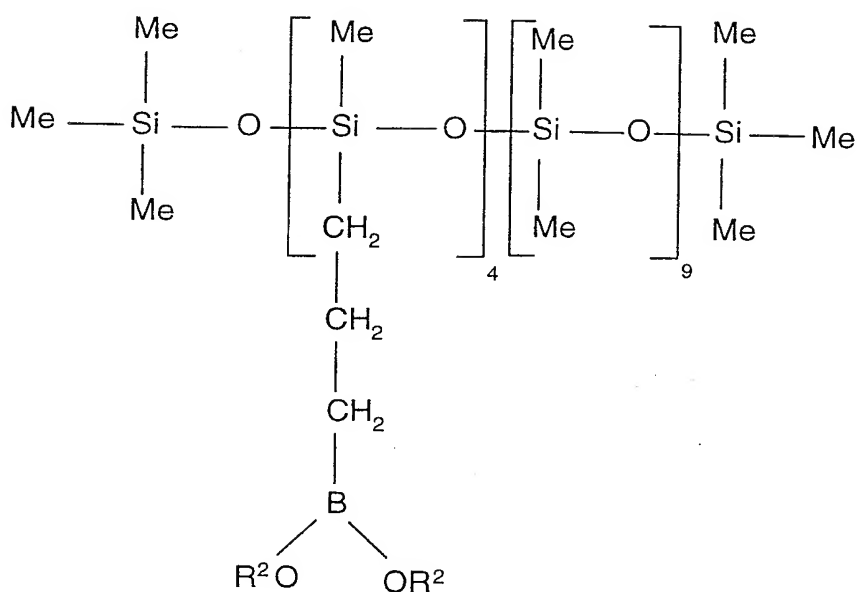
Mode opératoire :

- 20 L'huile est chargée dans une ampoule de coulée isobare. On introduit l'allyle dibutoxy borane et le catalyseur dans un ballon (tricol de 100 ml avec agitateur mécanique). On coule lentement l'huile sur l'alcène. On chauffe ensuite le milieu réactionnel vers 70-75° C pendant 2 heures.

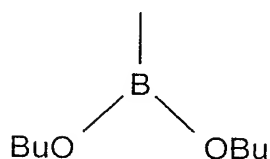
- 25 La spectrométrie IR permet de suivre l'évolution de la réaction par le suivi de la disparition de la bande SiH (Vers 2100 cm⁻¹). En fin de réaction, on procède à l'élimination des réactifs n'ayant pas réagi par chauffage sous vide (13,3 10² Pa.) vers 110-120 ° C.

Le polyorganosiloxane obtenu répond à la formule suivante :

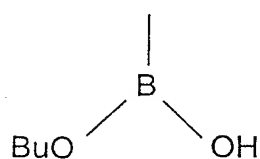
30



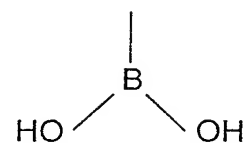
5 dans laquelle les fonctions boronates sont constituées essentiellement par un mélange des fonctions :



a



b



c

où les fonctions a sont largement majoritaires en nombre.

10 Exemple 3 : Hydrosilylation du triéthoxysilane par l'allyle dibutoxyborane obtenu à l'exemple 1 :

Charge des produits :

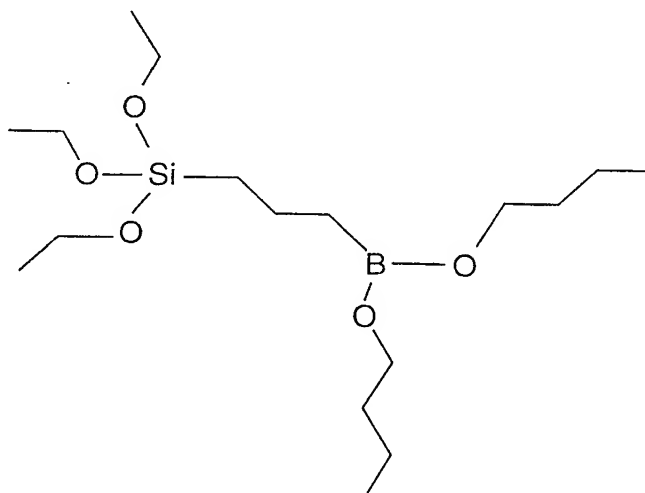
15	Allyldibutoxy borane	22,30 g	0,094 mol	1,1 éq.
	Triéthoxysilane	14,20 g	0,086 mol	1 éq.
	Catalyseur	0,0009 g		

Mode opératoire :

Dans un tricol (sec et sous argon), on introduit l'allyboronate de butyle et le platine de Karstedt. On coule sur ce mélange le triéthoxysilane distillé. Quand la coulée est terminée, on chauffe à 100°C et on suit l'évolution de la réaction par dosage Si-H.

Un dosage Si-H réalisé après 24 h de réaction indique que celle-ci n'est pas terminée. On rajoute du catalyseur et on continue le chauffage. La réaction est suivie par dosages Si-H. Au bout de 48 heures, un quatrième dosage indique que le taux de transformation est de 95 %.

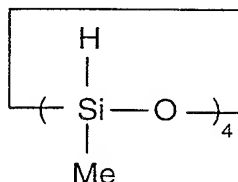
On dévolatilise le milieu sous pression réduite pour éliminer l'excès d'allyboronate de butyle. On récupère 22 g de produit correspondant à la formule suivante :



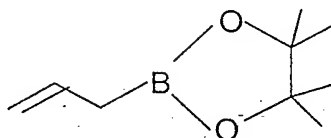
Exemple 4 : Hydrosilylation d'allylpinacolboronate avec un polyorganosiloxane cyclique pour produire du 1,3,5,7-tétra-(3-(pinacolboronate)propyl)-1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane :

Composés de départ :

- polyorganosiloxane cyclique :



- allylpinacolboronate :



ce composé est préparé selon la méthode décrite dans R. W. Hoffmann et al., Liebigs
 5 Ann. Chem. 1986, 1823-1836 ou dans W.R. Roush et al., J. Am. Chem. Soc. 1986, 108,
 3422-3434.

- catalyseur de Karstedt

Mode opératoire :

10 Sous argon, on mélange et chauffe jusqu'à 60° C de l'allylpinacolboronate (1,5 ml,
 9,1 mmoles) et du catalyseur de Karstedt (1.10^{-4} mole de platine par mole
 d'allylpinacolboronate) dans du toluène (5 ml). Après agitation, on ajoute le silane cyclique
 (0,5 ml, 2,1 mmoles). On chauffe ensuite la solution à 60° C pendant 4 h. Le solvant est
 évaporé sous pression réduite et l'on extrait les sous-produits volatiles et les excès
 15 d'allylpinacolboronate par distillation sur Kugelrohr (90% C, 0,2 mm Hg, soit 26,6 Pa).

On obtient 1,31 g du produit recherché.

^1H RMN : δ = 0,02 ppm (12H, Si-CH₃), 0,51-0,58 (8H, m, Si-CH₂), 0,74-0,82 (m,
 8H, B-CH₂), 1,19 (s, 48H, C-CH₃), 1,41-1,51 (m, 8H, CH₂).

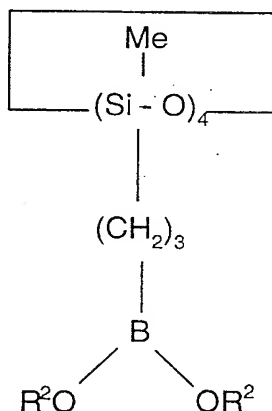
^{13}C RMN : δ = - 0,66 ppm (Si-CH₃), 17,53 (Si-CH₂), 19,97 (B-CH₂), 20,24 (CH₂),
 20 24,79 (C-CH₃), 82,73 (C).

Exemple 5 : Hydrosilylation d'allyldibutoxyborane selon l'exemple 1 avec le polysiloxane
 cyclique de l'exemple 4 pour obtenir du 1,3,5,7-tétra-(3-(dibutoxyboronate)propyl)-1,3,5,7-
 tétraméthyl-cyclotétrasiloxane :

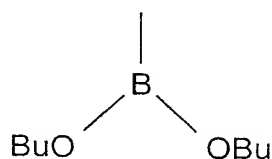
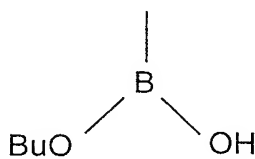
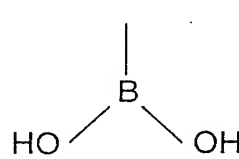
25 Sous argon, on mélange et on chauffe jusqu'à 70 °C de l'allyldibutoxyborane (1,8
 g, 9,1 mmoles) et du catalyseur de Karstedt (1.10^{-4} mole de platine par mole
 d'allyldibutoxyborane). Après agitation, on ajoute le silane cyclique (0,5 ml, 2,1 mmoles).

On chauffe ensuite la solution à 70° C pendant 4 h. Le solvant est évaporé sous pression réduite et l'on extrait les sous-produits volatiles et les excès d'allyldibutoxyborane par distillation sur Kugelrohr (100° C/0,2 mm Hg, soit 26,6 Pa). On obtient 1,6 g du produit recherché ayant la formule :

5



10 dans laquelle les fonctions boronates sont constituées essentiellement par un mélange des fonctions :

abc

où les fonctions a sont largement majoritaires en nombre.

15

¹H RMN : δ = 0,03 ppm (12H, Si-CH₃), 0,48-0,57 (8H, m, Si-CH₂), 0,73-0,81 (m, 8H, B-CH₂), 0,85-0,92 (m, 24H, CH₂-CH₃), 1,24-1,56 (s, 40H, CH₂-CH₂-CH₃, Si-CH₂-CH₂), 3,72-3,79 (m, 16H, O-CH₂).

¹³C RMN : δ = -0,65 ppm (Si-CH₃), 13,85 (CH₂-CH₃), 17,71 (Si-CH₂), 19,06, 20,53 (CH₃-CH₂, Si-CH₂-CH₂), 33,81 (O-CH₂-CH₂), 62,92 (O-CH₂).

20

²⁹Si RMN : δ = -13,80, -20,79, -20,81, -20,87, -20,88, -20,94, -21,00 ppm

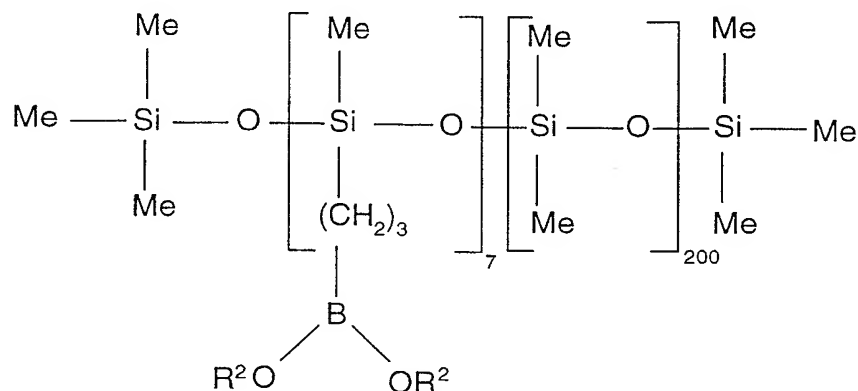
¹¹B RMN : δ = 31,16 ppm

Exemple 6 : synthèse d'allyle diisopropyloxy borane :

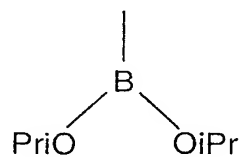
Dans un réacteur de 500 ml sous azote, on introduit 12 g (0,493 mole) de Mg, 170 ml d'éther anhydre et 20 g (0,141 mole) de $\text{BF}_3\text{-EtOEt}$. On introduit ensuite en 1h une solution de 32,4 g (0,423 mole) de chlorure d'allyle et 50 ml d'éther sec. On démarre la préparation du magnésien par l'introduction d'un cristal d'iode. La réaction est exothermique et entraîne le reflux de l'éther. On laisse ensuite réagir 4 h à la température ambiante. On porte la masse réactionnelle à 0°C à l'aide d'un bain de glace. On rajoute ensuite en 1 h, 16,1 g (0,268 mole) d'isopropanol anhydre. On laisse réagir 35 h à la température ambiante. On filtre sur terre de diatomée. On évapore le filtrat et on récupère une masse réactionnelle qui est distillée sous vide. On récupère 13,3 g de $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{B}(\text{OiPr})_2$ (Rendement isolé 55 %) ; Température d'ébullition : $\sim 37^\circ\text{C}$ /760 mm d'Hg ($1010,8 \cdot 10^2$ Pa). Les analyses RMN et IR confirment la structure de ce dérivé.

Exemple 7 : hydrosilylation d'une huile Si-H par l'allyle diisopropyloxy borane obtenu à l'exemple 6 :

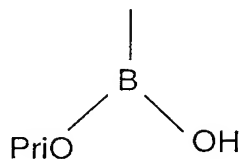
Dans un réacteur de 250 ml sous azote, on introduit 30 ml de toluène sec et 3,7 g (0,020 mole) de $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{B}(\text{OiPr})_2$. On rajoute ensuite 0,0314 g de la solution de catalyseur de Karstedt (soit 104 ppm de Pt métal). On porte la masse réactionnelle à 70°C et on coule en 1h l'huile silicone MD₂₀₀D₇M (30 g soit 0,0137 mole de motifs SiH). Au bout de 24h de réaction à 80°C , le taux de transformation des motifs SiH est de 100 %. On rajoute ensuite 2g de Noir de carbone et on laisse 1h à 60°C . On filtre sous azote et par dévolatilisation (100°C , 1-2 mbar, soit de 100 à 200 Pa), on récupère 35,4 g d'une huile très visqueuse dont les analyses RMN et IR confirment la structure suivante :



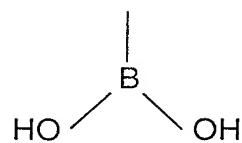
structure dans laquelle les fonctions boronates sont essentiellement constituées par un mélange de fonctions :



a'



b'

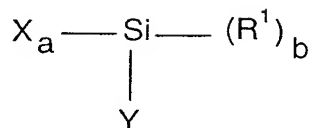


c'

où les fonctions a' sont largement majoritaires en nombre.

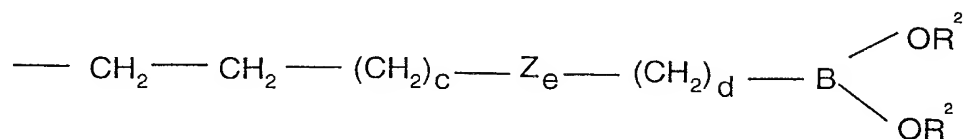
REVENDICATIONS

1. Silane de formule (1)



5 dans laquelle :

- R^1 est choisi parmi un groupe hydrocarboné monovalent, éventuellement substitué par des atomes d'halogènes,
- X est un groupe hydrolysable,
- a est choisi parmi 1, 2 et 3,
- 10 - b est choisi parmi 0, 1 et 2,
- $a + b = 3$
- Y est un groupe boronate de formule (2)

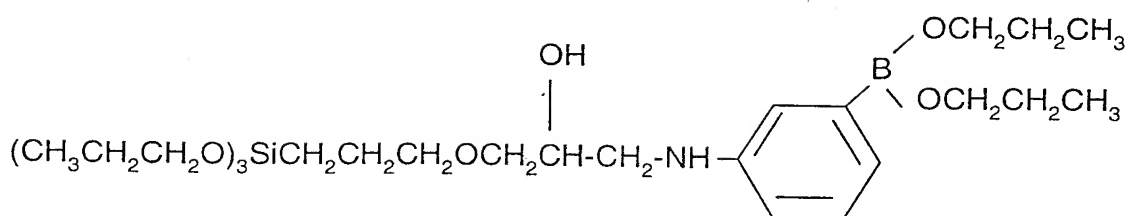


dans laquelle :

- 15 . c et d sont des entiers allant de 0 à 18
- . $c + d = 0$ à 18
- . e est choisi parmi 0 et 1
- . Z est un groupe divalent hétérocarboné comprenant un ou plusieurs hétéroatomes comme O, S et/ou N
- 20 . les groupements R^2 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi atome d'hydrogène, radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C20, de préférence C1-C6, cycloalkyle en C5-C8, aryle en C6-C12, ou peuvent former avec les atomes de bore et d'oxygène un hétérocycle comportant de 5 à 8 éléments (atomes dans l'hétérocycle), de préférence de 5 à 6, les carbones pouvant être éventuellement substitués,

25

étant exclu le silane de formule



2. Silane selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule (2),

. c + d = 0 ou 1

. e = 0

. R² sont des groupements alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C4 et/ou H.

3. Silane selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule (2),

. c = 0 ou 1

. d = 0

. e = 1

. Z est un groupe phénylène

. R² sont des groupements alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C4 et/ou H.

4. Silane selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule (2), Z est choisi parmi :

- O-, -CO-, -COO-, phénylène, -NR'- avec R' = H ou alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4, -S-.

5. Silane selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans la formule (1), les radicaux R¹, identiques ou différents, sont choisis parmi :

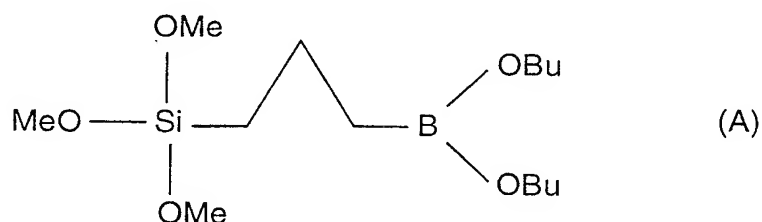
- les radicaux alkyle et halogénoalkyles linéaires ou ramifiés en C3-C10, de préférence C1-C6,
 - les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles en C1-C10, de préférence C5-C8,
 - les radicaux alcényles en C2-C4,
 - les radicaux aryles et halogénoaryles en C6-C10.

6. Silane selon la revendication 5, caractérisé en ce que, dans la formule (1), les radicaux R¹, identiques ou différents, sont choisis parmi méthyle, phényle, vinyle et trifluoro-3,3,3 propyle.

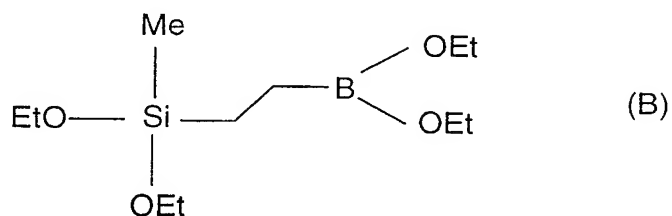
7. Silane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans la formule (1), le radical X est choisi parmi les atomes d'halogène, les radicaux amino-N substitués, amido-N substitués, amino-N,N disubstitués, cétiminoxy, aldiminoxy, alcoxy, alcoxyalkylène-oxy, enoxy, acyloxy.

8. Silane selon la revendication 7, caractérisé en ce que le radical X est choisi parmi les groupements méthoxy, éthoxy et acétoxy.

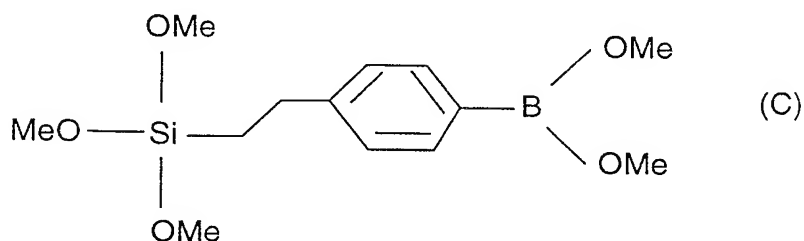
9. Silane selon la revendication 2, de formule :



10. Silane selon la revendication 2, de formule :

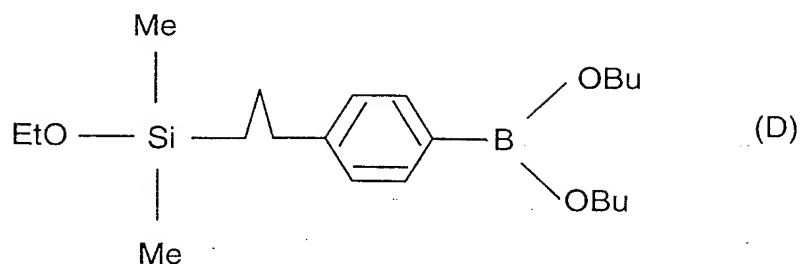


11. Silane selon la revendication 3, de formule :



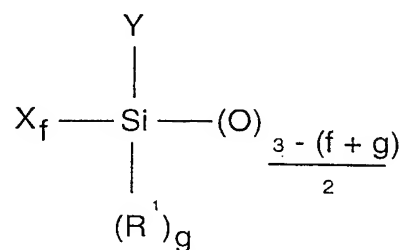
12. Silane selon la revendication 3, de formule :

5



13. Polyorganosiloxane présentant par molécule au moins un motif répondant à la formule générale (7) :

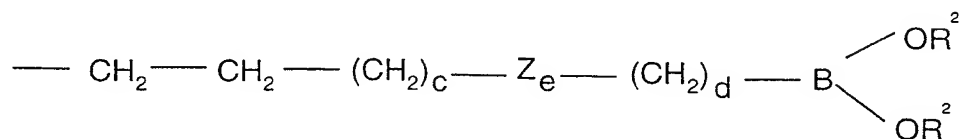
10



dans laquelle :

- R^1 et X ont les mêmes significations qu'aux revendications 1 à 12,
- f est choisi parmi 0, 1 ou 2,
- g est choisi parmi 0, 1 ou 2,
- $f + g$ est au plus égal à 2
- Y est un groupe boronate de formule (2)

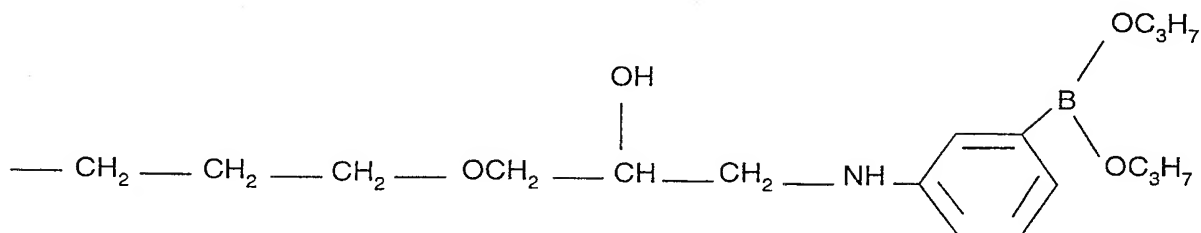
15



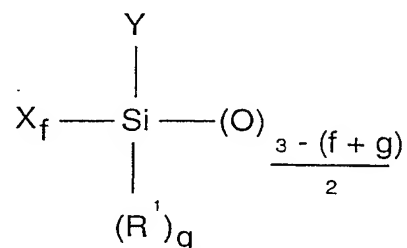
20

dans laquelle c, Z, e, d et R^2 ont les mêmes significations qu'aux revendications 1 à 12,

étant exclu le polyorganosiloxane dans lequel $f + g = 0$ et Y est tel que :

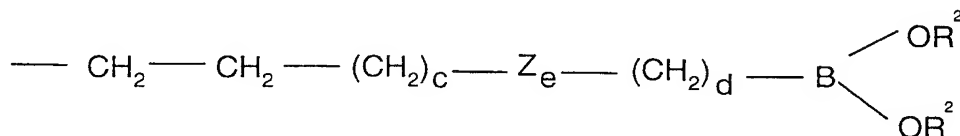


- 5 14. Polyorganosiloxane présentant par molécule d'une part au moins un motif répondant à la formule générale (7)

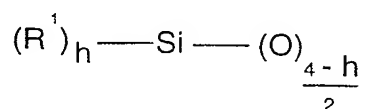


dans laquelle :

- 10 - R^1 et X ont les mêmes significations qu'aux revendications 1 à 12,
 - f est choisi parmi 0, 1 ou 2,
 - g est choisi parmi 0, 1 ou 2,
 - $f + g$ est au plus égal à 2
 - Y est un groupe boronate de formule (2)



- 15 dans laquelle c, Z, e, d et R^2 ont les mêmes significations qu'aux revendications 1 prise son son disclaimer et 2 à 12,
 et d'autre part des motifs répondant à la formule (8)

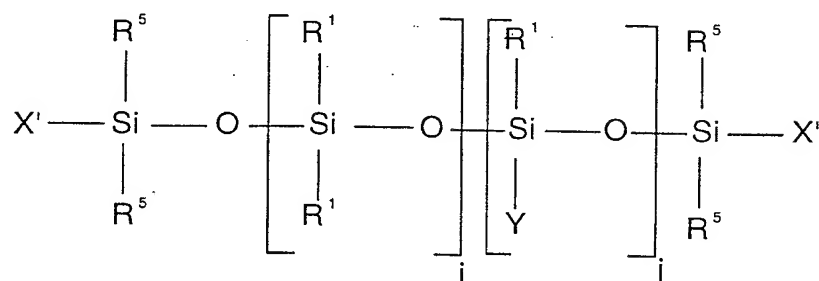


dans laquelle :

- R^1 a la même signification qu'aux revendications 1 à 12
- h est choisi parmi 0, 1, 2 et 3.

5

15. Polyorganosiloxane selon la revendication 13 prise sans son disclaimer ou 14, caractérisé en ce qu'il répond à la formule (9)

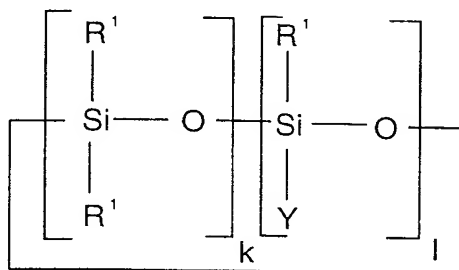


10 dans laquelle :

- R^1 , X et Y ont les mêmes significations qu'aux revendications 13 prise sans son disclaimer et 14,
- X' est choisi parmi les radicaux Y , R^1 , hydroxyle et atome d'hydrogène,
- les radicaux R^5 , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R^1 et X ,
- 15 - i est un nombre entier compris entre 0 et 1000,
- j est un nombre entier compris entre 0 et 50,
- si $j = 0$, au moins 1 des radicaux X' est Y .

20

16. Polyorganosiloxane selon la revendication 13 prise sans son disclaimer ou 14, caractérisé en ce qu'il répond à la formule (10)

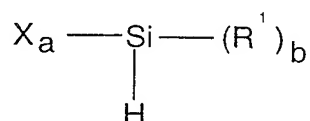


dans laquelle :

- R^1 et Y ont les mêmes significations qu'aux revendications 13 prise sans son disclaimer et 14,
- k est un nombre entier compris entre 0 et 9 inclus,
- l est un nombre entier compris entre 1 et 9 inclus,
- k + l est compris entre 3 et 10 inclus.

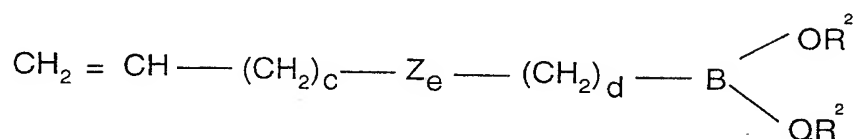
17. Procédé de préparation d'un silane selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on effectue une réaction d'hydrosilylation entre :

- un silane de formule (3)



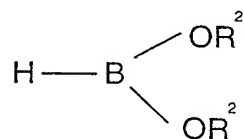
et

- un alkyldialcoxyborane insaturé de formule (4)



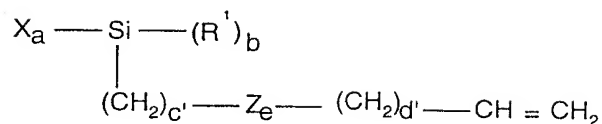
formules (3) et (4) dans lesquelles R^1 , X, a, b, c, d, Z, e, R^2 ont les mêmes significations qu'aux revendications 1 à 12.

18. Procédé de préparation de silanes selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on effectue une réaction d'hydroboration entre :



(5)

et



(6)

dans laquelle :

. $c' = 2$ à 185 . $d' = 0$ à 16. $c' + d' = 2$ à 18

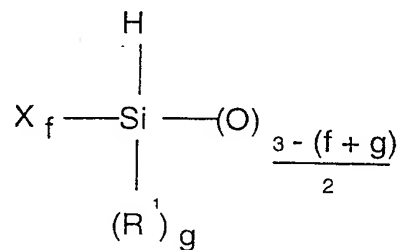
formules (5) et (6) dans lesquelles R^2 , X , a , R^1 , b , Z ont les mêmes significations qu'aux revendications 1 à 12,

. avec la possibilité, lorsque $e = 0$, que $c' = 0$ et $d' = 0$ ou 1 ($c' + d' = 0$ ou 1).

10

19. Procédé de préparation d'un polyorganosiloxane selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que l'on effectue une réaction d'hydrosilylation entre :

- un polyorganosiloxane présentant par molécule au moins un motif de formule (11)

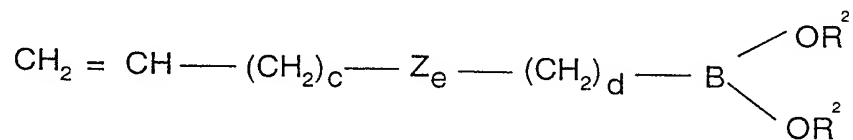


15

dans laquelle R^1 , g , X , f ont les mêmes significations qu'à la revendication 13 prise sans son disclaimer ou 14

et

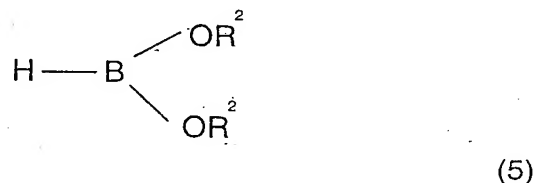
- un alkylodialcoxyborane insaturé de formule (4)



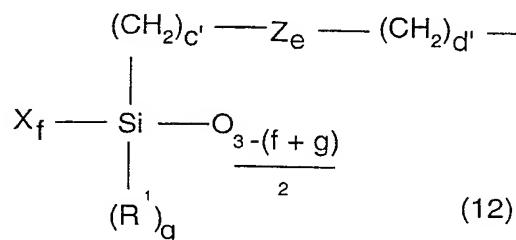
20

dans laquelle R^2 , c, Z, e, d ont les mêmes significations qu'aux revendications 1 prise sans son disclaimer et 2 à 12.

20. Procédé de préparation d'un polyorganosiloxane selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que l'on effectue une réaction d'hydroboration en faisant réagir ensemble :



et



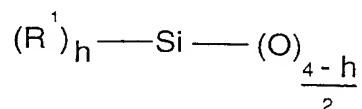
dans laquelle $c' = 2$ à 18

$d' = 0$ à 16

$c' + d' = 2$ à 18

formules (5) et (12) dans lesquelles R^2 , X, f, R^1 , g, Z et e ont les mêmes significations qu'à la revendication 13 prise sans son disclaimer ou 14, avec la possibilité, lorsque $e = 0$, que $c' = 0$ et $d' = 0$ ou 1 ($c' + d' = 0$ ou 1).

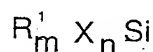
21. Procédé de préparation d'un polyorganosiloxane selon l'une des revendications 13 prise sans son disclaimer à 16, caractérisé en ce que l'on effectue l'hydrolyse et/ou la redistribution d'un silane selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 avec un polysiloxane cyclique ou linéaire comprenant des motifs de formule (8) :



dans laquelle :

- $h = 2$ ou 3
- R^1 a la même signification qu'aux revendications 1 à 12.

22. Procédé de préparation d'un polyorganosiloxane selon l'une des revendications 13 prise sans son disclaimer à 17, caractérisé en ce que l'on effectue l'hydrolyse et/ou la redistribution d'un silane selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, avec un silane hydrolysable de formule (13)



dans laquelle :

- $m = 2$ ou 3
- $m + n = 4$
- X et R^1 ont les mêmes significations qu'aux revendications 1 à 12.

23. Composition organopolysiloxane, stable au stockage en l'absence d'humidité et pouvant réticuler par exposition à l'humidité en l'absence de catalyseur de réticulation, comprenant :

- (A) – 100 parties en poids d'au moins un polydiorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications 13 à 16,
- (B) – de 0 à 250 parties en poids d'une charge minérale.

24. Composition organopolysiloxane aqueuse, stable au stockage et pouvant réticuler par élimination d'eau, en l'absence de catalyseur, comprenant :

- (A) – 100 parties en poids d'au moins un polydiorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications 13 à 16,
- (B) – de 0 à 250 parties en poids d'une charge minérale
- (C) - de 0,5 à 20, de préférence de 3 à 15 parties en poids d'eau
- (D) - éventuellement un tensioactif non ionique, anionique, cationique ou amphotère.

25. Méthode pour conférer à un substrat des propriétés de surface anti-adhérentes et/ou hydrophobantes, dans laquelle on enduit un substrat, e.g. une matière textile, un métal, de la pierre ou un élément à base de ciment, avec un polyorganosiloxane selon l'une des revendications 13 à 16 ou avec une composition selon l'une des revendications 23 et 24.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/18 C07F7/08 C07F7/21 C08G77/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 7, 17 February 1986 (1986-02-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 48229, GLAD, MAGNUS ET AL: "Use of silane monomers for molecular imprinting and enzyme entrapment in polysiloxane-coated porous silica" XP002102383 abstract & J. CHROMATOGR. (1985), 347(1), 11-23 CODEN: JOCRAM; ISSN: 0021-9673, 1985, cited in the application</p>	
---	---	--

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 December 1999

Date of mailing of the international search report

11/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 99/02362

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07F7/18 C07F7/08 C07F7/21 C08G77/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07F C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 7, 17 février 1986 (1986-02-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 48229, GLAD, MAGNUS ET AL: "Use of silane monomers for molecular imprinting and enzyme entrapment in polysiloxane-coated porous silica" XP002102383 abrégé & J. CHROMATOGR. (1985), 347(1), 11-23 CODEN: JOCRAM; ISSN: 0021-9673, 1985, cité dans la demande	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 décembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/01/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Rinkel, L